

PCT/NL

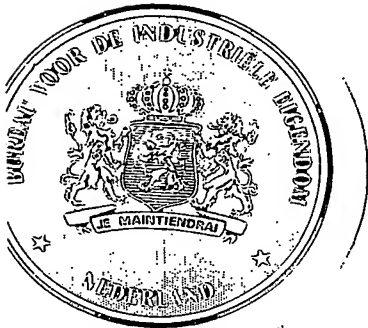
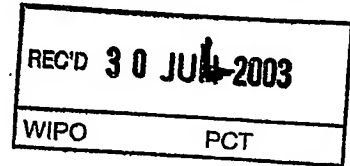
03/00379

KONINKRIJK DER



10/517595  
NEDERLANDEN  
DEC 2004

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 12 juni 2002 onder nummer 1020830,

ten name van:

**DSM N.V.**

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het vervaardigen van een polyamide bevattende meerlaags vlakfolie",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 13 juni 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

1020830

B. v.d. I.E.

12 JUNI 2002

UITTREKSEL

Werkwijze voor het vervaardigen van een meerlaags vlakfolie die een polyamidelaag en een laag van een ander polymeer bevat waarin de polyamidelaag in hoofdzaak wordt gevormd uit een vertakt polyamide.

Bij voorkeur is het andere polymeer polyetheen, en met meer voorkeur een niet-lineair polyetheen. Eveneens bij voorkeur grenzen de polyamidelaag en de laag van het andere polymeer aan elkaar.

WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN VAN EEN POLYAMIDE  
BEVATTENDE MEERLAAGS VLAKFOLIE

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een meerlaags vlakfolie die een polyamidelaag en een laag van een ander polymeer bevat.

De techniek van het vervaardigen van meerlaags vlakfolie en de problemen die daarbij kunnen optreden wordt beschreven in de publicatie "Effects of flow instability in co-extruded films", Tappi Journal 1992, pp. 205-211. Als een van de belangrijkste problemen wordt daarin vermeld het optreden van afwijkingen in de dikteverdeling van de verschillende lagen aan de rand van de meerlaags folie. Als een oplossing van dit probleem wordt aangedragen om de vorm van de spuitmond voor een van de lagen zodanig aan te passen dat dit het optreden van de dikteverschillen compenseert. Deze aanpak heeft als nadeel dat het verwerkingsvenster, waaronder wordt verstaan het geheel van machine-instellingen waaronder de folie kan worden geproduceerd, zeer smal wordt. Zo is bijvoorbeeld de uittrede- en daarmee de productiesnelheid gelimiteerd en moet deze binnen vrij nauwe grenzen worden gehandhaafd omdat de mate van het optreden van het ongewenste randeffect afhankelijk is van de uittredesnelheid en de benodigde aanpassing van de spuitmond daarmee ook van die snelheid afhangt. Een andere oplossing die worden voorgesteld is het aanbrengen van een temperatuurprofielen in de spuitmonden. Deze oplossing heeft dezelfde bezwaren als hiervoor genoemd. Ook wordt als mogelijkheid genoemd de molecuulgewichten van de verschillende materialen onderling af te stemmen. Het zal duidelijk zijn dat hiermee bepaalde materiaaleigenschappen en daarmee ook de eigenschappen van de gevormde vlakfolie veranderen. In veel gevallen zal aldus geen folie met de gewenste eigenschappen worden verkregen.

Polyamide is een materiaal dat zeer veel wordt toegepast in meerlaags folies en ook bij toepassing van polyamide doet zich het beschreven probleem voor. De polyamidelaag als regel bedoeld is om barrière-eigenschappen aan de folie te geven terwijl de laag van het andere polymeer een andere eigenschap aan de folie geeft, bijvoorbeeld waterdichtheid, scheursterkte of een goede glans.

CH

De uitvinding stelt zich nu ten doel een werkwijze te verschaffen waarmee een meerlaags vlakfolie die naast een polyamidelaag ook ten minste een andere polymeerlaag bevat die in een breed verwerkingsvenster kan worden toegepast zonder dat daarvoor aanpassingen nodig zijn aan een spuitmond.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de polyamidelaag in hoofdzaak wordt gevormd uit een vertakt polyamide.

Met toepassing van vertakt polyamide als polyamidelaag bij het vervaardigen van meerlaags vlakfolie blijkt in de meeste gevallen het optreden van de ongewenste randverschijnselen voorkomen te worden, ook bij gebruik van de gebruikelijke rechthoekige spuitmonden. Hiermee is het mogelijk om zonder aanpassingen aan spuitmonden in een breed verwerkingsvenster stabiel en met hoge snelheden meerlaags vlakfolie te vervaardigen.

Dit gunstige effect treedt in het bijzonder op wanneer als ander polymeer polyetheen wordt toegepast en meer in het bijzonder wanneer het polyetheen een niet-lineair polyetheen is.

Het vervaardigen van meerlaags vlakfolie is een op zich bekende techniek, waarin als regel gebruik wordt gemaakt van de techniek van co-extrusie. Hierbij worden de materialen voor de diverse lagen in afzonderlijk extruders opgesmolten en getransporteerd naar een extruderkop, voorzien van een of meer uitstroomopeningen. De verschillende gesmolten stromen worden dan in gesmolten toestand met elkaar in contact gebracht over de gewenste breedte. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren door de spuitmonden, waaruit de verschillende materialen treden, direct boven elkaar en onderling evenwijdig aan te brengen of door de verschillende materialen reeds in de spuitkop met elkaar in contact te brengen en het gevormde meerlagige product door een gemeenschappelijke spuitmond naar buiten te voeren. De gevormde, in gesmolten toestand verkerende, meerlaags folie wordt vervolgens afgekoeld en opgerold. Voor de werkwijze volgens de uitvinding kunnen de bekende technieken voor het maken van meerlaags vlakfolies worden toegepast.

Als vertakt polyamide kunnen de bekende vertakte polyamiden worden toegepast. Vertakte polyamiden zijn bijvoorbeeld bekend uit EP-A-345 648, WO-00/35992 en WO-97/24388. Bij voorkeur worden gelvrije vertakte polyamiden toegepast, bijvoorbeeld die uit WO-00/35992 bekend zijn. Deze zijn te karakteriseren als intrinsiek

gelvrij random vertakte polyamiden die ten minste zijn opgebouwd uit eenheden afgeleid van:

1. AB-monomeren, waarin wordt verstaan een monomeer dat zowel een carbonzure groep (A) als een aminegroep (B) bezit.
2. tenminste één verbinding I, zijnde een carbonzuur ( $A_v$ ) met functionaliteit  $v \geq 2$  of een amine ( $B_w$ ) met functionaliteit  $w \geq 2$ ,
3. tenminste één verbinding II, zijnde een carbonzuur ( $A_v$ ) met functionaliteit  $v \geq 3$  of een amine ( $B_w$ ) met functionaliteit  $w \geq 3$ , waarbij verbinding II een carbonzuur is indien verbinding I een amine is of waarbij verbinding II een amine is indien verbinding I een carbonzuur is, met het kenmerk, dat de hoeveelheden eenheden, afgeleid van alle carbonzuren en aminen in het polyamide voldoen aan formule 1

$$P < 1 / [(F_A - 1) \cdot (F_B - 1)] \quad (1)$$

waarin:

$$P = [\sum (n_i \cdot f_i)]_X / [\sum (n_i \cdot f_i)]_Y \quad (2)$$

waarin  $P \leq 1$  en hetzij  $X = A$  en  $Y = B$ , hetzij  $X = B$  en  $Y = A$  en

$$F = \sum (n_i \cdot f_i^2) / \sum (n_i \cdot f_i) \quad (3)$$

voor respectievelijk alle carbonzuren ( $F_A$ ) en aminen ( $F_B$ ), waarin  $f_i$  de functionaliteit is van een carbonzuur ( $v$ ) of amine ( $w$ )  $i$ ,  $n_i$  het aantal mol van een carbonzuur of amine en de sommatie wordt uitgevoerd over alle eenheden, afgeleid van carbonzuren en aminen in het polyamide. Deze geven folies met een zeer gelijkmatig uiterlijk zonder de door gels veroorzaakte onregelmatigheden. Zeer geschikt voor toepassing in de werkwijze volgens de uitvinding is vertakt polyamide waarin caprolactam de meest voorkomende monomere eenheid is. Her vertakte polyamide kan ondergeschikte hoeveelheden van een niet-vertakt, lineair polyamide bevatten, bijvoorbeeld tot 10 gew.%. Ook kan het polyamide de gebruikelijke toeslagstoffen, bijvoorbeeld kiemvormers, glijmiddelen,

antistatica, anti-blockmiddelen, kleurstoffen en stabilisatoren bevatten. Dit laatste geldt evenzeer voor de hierna te bespreken laag van een ander polymeer.

Het polyamide bestaat in hoofdzaak uit vertakt polyamide, waaronder wordt verstaan dat naast het vertakte polyamide ook een hoeveelheid niet-vertakt polyamide aanwezig kan zijn. Deze hoeveelheid dient zodanig beperkt te zijn dat de gunstige effecten van de toepassing van het vertakte polyamide niet in onaanvaardbare mate verloren gaan. Bij voorkeur is ten minste 50% van het polyamide in de polyamidelaag vertakt polyamide en met meer voorkeur ten minste 75 % en zelfs 90%. Het meest komt het gunstige effect van de aanwezigheid van het vertakte polyamide tot uiting wanneer alle polyamide in de laag vertakt polyamide is. Ook kunnen als vertakt polyamide mengsels van verschillende vertakte polyamiden worden toegepast.

Geschikte materialen voor de andere polymeerlaag in de werkwijze volgens de uitvinding zijn alle filmvormende polymeren, in het bijzonder de vertakte vormen daarvan. Bijzonder geschikt als materiaal voor een andere polymeerlaag is polyetheen. Voorbeelden van geschikte etheenpolymeren zijn alle met de bekende katalysatoren als bijvoorbeeld Ziegler-Natta, Phillips en metallocceenkatalysatoren te vervaardigen thermoplastische homopolymeren van etheen en co-polymeren van etheen met als co-monomer een of meer  $\alpha$ -olefinen met 3-10 C-atomen, in het bijzonder propheen, isobuteen, 1-buteen, 1-hexeen, 4-methyl-1-penteen en 1-octeen. De hoeveelheid co-monomer ligt als regel tussen 0 en 50 gew.%, en bij voorkeur tussen 5 en 35 gew.%. Dergelijke polyethenen zijn onder andere bekend onder de aanduidingen hoge dichtheid polyetheen (HDPE), lage-dichtheidpolyetheen (LDPE), lineair lage-dichtheidpolyetheen (LLDPE) en lineair zeer lage dichtheidpolyetheen (VL(L)DPE). Niet-lineaire etheenpolymeren genieten de voorkeur. Daarnaast is ook vertakt polypropheen met een Melt Flow Index die bij voorkeur ligt tussen 0,5 en 5 g/10 min zeer geschikt als materiaal voor de andere polymeerlaag. Geschikte polyethenen hebben een dichtheid gelegen tussen 860 en 970 kg/m<sup>3</sup>.

De voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding, met name voor wat betreft de breedte van het verwerkingsvenster, komen in het bijzonder tot hun recht wanneer niet-lineair polyetheen als ander polymeer wordt toegepast. Voorbeelden daarvan zijn het hiervoor beschreven LDPE en HDPE.

In de werkwijze volgens de uitvinding grenst de polyamidelaag als

regel en bij voorkeur aan de laag van het andere polymeer. Toepassing van de polyamidelaag en de laag van het andere polymeer als aan elkaar grenzende functionele lagen, direct verbonden of door middel van een hechtlaag, is gebleken een vlakfolie met een zeer gelijkmatige dikte ook aan de randen van de folie op te leveren. De lagen kunnen dus onmiddellijk aan elkaar grenzen maar ook kan tussen de lagen een hechtlaag aanwezig zijn. Hechtlagen tussen het polyamide en het andere polymeer worden ook volgens de stand der techniek toegepast en zijn daarmee op zich bekend. Deze bekende hechtlagen kunnen ook in de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast. Hetzelfde geldt voor materialen die kunnen worden ingemengd in het andere polymeer om de hechting aan de polyamidelaag te bevorderen. Indien polyetheen als polymeer voor de andere laag wordt toegepast zijn geschikte materialen voor een hechtlaag bijvoorbeeld gemodificeerde polyolefinen zoals LDPE, LLDPE, metallocen PE, polyethyleen-vinylalcohol, polyethyleen-acrylzuur, polyethyleen-methacrylzuur en polypropeen, die zijn geënt met ten minste een verbinding gekozen uit de groep bestaande uit  $\alpha,\beta$ -onverzadigde dicarbonsuren, bijvoorbeeld maleïne-, fumaar- en itaconzuur en anhydriden, zure esters, - imides en - imines daarvan. Ook kunnen op de aangegeven wijze gemodificeerde copolymeren van etheen en de genoemde dicarbonsuren als hechtlaag worden toegepast.

Indien de lagen onmiddellijk aan elkaar grenzen bestaat de laag van het andere polymeer bij voorkeur uit een mengsel van dat polymeer en een hiervoor als geschikt als hechtlaag beschreven materiaal, bij polyetheen als ander polymeer genoemd gemodificeerd polyolefine om de hechting tussen de laag van het andere polymeer en het polyamide te bevorderen.

De polyamidelaag kan ook aan twee zijden grenzen aan een laag van het andere polymeer, bijvoorbeeld een LDPE-laag en omgekeerd. De gevormde folie bevat dan bijvoorbeeld een PA-LDPE-PA of LDPE-PA-LDPE-sandwichstructuur.

Naast de genoemde lagen kunnen ook een of meer verdere functionele lagen worden aangebracht over de polyamidelaag of de laag van het andere polymeer, waarbij dan bij voorkeur de polyamidelaag en de laag van het andere polymeer aan elkaar grenzen. In meerlaags vlakfolie veel toegepaste verdere lagen zijn die welke bestaan uit bijvoorbeeld ethyleen-vinylalcohol en ionomeren.

De totale dikte van meerlaags folies die in de praktijk als meerlaags vlakfolie en ook met de werkwijze volgens de uitvinding worden vervaardigd is gelegen tussen 20 en 300  $\mu\text{m}$ . In de werkwijze volgens de uitvinding heeft de laag van het andere polymeer, bijvoorbeeld de polyetheenlaag in de meerlaags folie een dikte van bij voorkeur ten minste 10  $\mu\text{m}$ . De bovengrens van de dikte wordt gegeven door de beoogde toepassing en de daarvoor benodigde eigenschappen en gaat in de praktijk tot ca. 100  $\mu\text{m}$ . De vertakte-polyamidelaag heeft een dikte van ten minste 2  $\mu\text{m}$  en bij voorkeur van ten minste 20% van de dikte van de laag van het andere polymeer, tot een maximum van 150 en bij voorkeur van 100  $\mu\text{m}$ . De eventueel aanwezige andere lagen hebben zodanige dikten dat zij hun beoogde functie tijdens het productieproces of in de te vormen meerlaags vlakfolie kunnen vervullen.

De toegepaste productiesnelheden in de werkwijze volgens de uitvinding blijken hoger te kunnen worden gekozen dan bij toepassing van het conventionele niet-vertakte polyamide. Snelheden tot een factor 2 of zelfs 4 hoger dan bij toepassing van niet-vertakte polyamide zijn mogelijk gebleken met de werkwijze volgens de uitvinding, die daarmee een beduidend groter verwerkingsvenster bezit dan de bekende werkwijze.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden en vergelijkende experimenten.

#### Experimentele opstelling en procedure

Een vijflaags vlakfolie opgebouwd uit 30  $\mu\text{m}$  polyetheen/5  $\mu\text{m}$  hechtlaag/30  $\mu\text{m}$  polyamide/5  $\mu\text{m}$  hechtlaag/30  $\mu\text{m}$  polyetheen werd vervaardigd. Als polyetheen werd een LDPE met een Melt Flow Index van 4.4 g/10 min. toegepast, als hechtlaag Yparex™ 0H042, een MZA gemodificeerd LLDPE. Als niet-vertakt nylon werd toegepast Akulon F 132-E (relatieve viscositeit 3,2), als vertakt polyamide een polyamide vervaardigd uit 97 gew. delen caprolactam, 0,62 gew.delen bis-hexamethyleen-triamine, 0,42 gew.delen adipinezuur en 0,71 gew.delen benzoëzuur met een relatieve viscositeit in mierenzuur van 2,80, als polymeer. Dit polymeer is in de vaste fase nagecondenseerd tot een relatieve viscositeit van 2.95 en voorzien van kiemvormer en glijmiddel.

De folie werd vervaardigd op een extrusielijn voorzien van één 60 mm extruder voor het opsmelten en extruderen van het polyamide en twee 45 mm extruders voor het opsmelten van polyetheen resp. de hechtlaag. In de extruders werd een oplopend temperatuurprofiel aangehouden, voor de nylon oplopend van 215 naar 280°C, voor het polyetheen oplopend van 170 naar 230°C en voor de hechtlaag oplopend van 170 naar 210°C. De uitgang van de extruders was aangesloten op een black box waarin de gesmolten polymeren in de aangegeven laagopbouw aan een die met vijf evenwijdige rechthoekige spuitmonden met een breedte van ca 125 cm werden toegevoerd. De die-temperatuur bedroeg 280-290°C.

#### Vergelijkend Experiment A

Op de hiervoor aangegeven wijze werd een vijflaags folie vervaardigd met een productiesnelheid van 7,5 m/min en een breedte van 115 cm. Als polyamide werd het niet-vertakte polyamide toegepast. Aan weerszijden van de folie bleek over een afstand van ca. 13 cm nagenoeg geen polyamide aanwezig te zijn.

#### Voorbeelden I-III

Vergelijkend Experiment A werd herhaald met dit verschil dat nu als polyamide het vertakte polyamide werd toegepast. Als productiesnelheid werd achtereenvolgens 7,5, 15 en 30 m/min ingesteld. Het polyamide in de vervaardigde film bleek over nagenoeg de hele breedte van de film aanwezig te zijn.

#### Vergelijkend Experiment B

Het Voorbeeld met de productiesnelheid van 30 m/min werd herhaald met het niet vertakt polyamide onder dezelfde condities als met het vertakte polyamide. De stabiliteit van het proces nam af en aan de randen van de folie bleek over een breedte van 13 cm nagenoeg geen polyamide aanwezig te zijn.

### CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een meerlaags vlakfolie die een polyamidelaag en een laag van een ander polymeer bevat, met het kenmerk dat de polyamidelaag in hoofdzaak wordt gevormd uit een vertakt polyamide.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin het andere polymeer polyetheen is.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarin het polyetheen een niet-lineair polyetheen is.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, waarin de polyamidelaag en de laag van het andere polymeer aan elkaar grenzen.